

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-305230
(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 21/10
B01J 23/02
B01J 23/06
B01J 37/08
C02F 1/32
// A61L 2/08

(21)Application number : 09-225961 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
(22)Date of filing : 22.08.1997 (72)Inventor : MASAKI YASUHIRO
YAO TADASHI

(30)Priority
Priority number : 09 52659 Priority date : 07.03.1997 Priority country : JP

(54) PHOTOCATALYST, ITS PRODUCTION AND DECOMPOSING AND REMOVING METHOD OF HARMFUL SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst having high photocatalytic activity which can maintain its activity under calcination conditions in a wide temp. range from low temp. to high temp. during preparation, and to provide its producing method and to provide a decomposing and removing method of org. substances by using this photocatalyst.

SOLUTION: This photocatalyst consists of titanium dioxide particles with dispersion of an oxide of at least one kind of metal selected from strontium, hafnium, zinc, boron, magnesium and barium. By bringing harmful substance into contact with the photocatalyst and irradiating the photocatalyst with high energy light, the photocatalyst is effective to decompose and remove the harmful substances. The photocatalyst is obtd. by bringing titanium dioxide or its precursor into contact with an oxide of at least one kind of metal selected from metals above described or its precursor, and then calcining the product at 250 to 800° C. The obtd. photocatalyst can be fixed to various materials (supporting bodies) such as metal materials, ceramics, porcelains, glass, resin, wood, and activated carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-305230

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 11 月 17 日

(51) Int.CI.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/02	ZAB	B01J 35/02	ZAB	J
B01D 53/86		21/06		M
B01J 21/06		21/10		M
21/10		23/02		M
23/02		23/06		M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 9-225961	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 8 月 22 日	(72) 発明者	正木 康浩 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 住友金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 9-52659	(72) 発明者	矢尾 正 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 住友金属工業株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 3 月 7 日	(74) 代理人	弁理士 森 道雄 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】光触媒とその製造方法および有害物質の分解・除去方法

(57) 【要約】

【課題】高い光触媒活性を有し、調製の際の低温から高温まで広い温度域での焼成条件下でその活性を維持しうる光触媒とその製造方法およびその光触媒を用いた有害物質の分解・除去方法を提供する。

【解決手段】二酸化チタン粒子中にストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が分散している光触媒。この光触媒に有害物質を接触させた状態で高エネルギーの光を照射すれば有害物質の分解・除去に効果的である。この光触媒は、二酸化チタンまたはその前駆対物質と、前記金属から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物またはその前駆体物質とを接触させて得られた生成物を 250~800°C で焼成することにより得られる。各種金属材料、セラミック、陶磁器、ガラス、樹脂、木材、活性炭等、広範囲にわたる材料(支持体)に固定化することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】二酸化チタン粒子中にストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が分散していることを特徴とする光触媒。

【請求項 2】請求項 1 に記載の光触媒が支持体の表面に薄膜状に固定されていることを特徴とする光触媒。

【請求項 3】二酸化チタンまたはその前駆体物質と、ストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物またはその酸化物の前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を 250~800°C で焼成することを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒の製造方法。

【請求項 4】二酸化チタンまたはその前駆体物質と、ストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物またはその酸化物の前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を支持体に付着させ、250~800°C で焼成して支持体に固定化することを特徴とする請求項 2 に記載の光触媒の製造方法。

【請求項 5】請求項 1 または 2 のいずれかに記載の光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射することを特徴とする有害物質の分解・除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、汚れ付着物質や有害物質等の分解、浄化、ないしは無害化、あるいは殺菌、水の分解、有機合成等への応用が可能な光触媒とその製造方法およびその光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二酸化チタン (TiO₂、以下、「酸化チタン」という) 等の酸化物半導体が有する光触媒作用は、有害物質の分解や浄化、防臭、防汚（固体表面の汚れ防止）、殺菌等に、あるいは、水の分解や有機合成などの様々な反応に利用されている。そして、このような光触媒の実用化を一層促進するためには、その光触媒性能の向上が不可欠となっている。

【0003】光触媒は、実用に際して、何らかの支持体（基材）に固定された状態で使用されるのが普通である。その際、支持体との密着性を高めるために高温で焼成処理を行うことがあるが、光触媒は高温で焼成すると光触媒活性が著しく低下することが多い。

【0004】これに対して、特開平 7-100378 号公報に、種々のアルコールアミン類を添加した酸化チタンゾルを基材に塗布し、600~700°C まで昇温することにより高性能のアナース型酸化チタン薄膜光触媒を製造する方法が開示されている。この方法によると、高温焼成でも比較的高い光触媒活性を有する光触媒が得

られる。しかし、アルコールアミンを分解蒸発させるために高温かつ長時間の焼成が必要であり、耐熱性の低い支持体は使用できず、また、焼成に多量のエネルギーを要するという問題があった。

【0005】一方、特開平 8-131834 号公報には、酸化チタンゾルに白金、パラジウム、銅等の貴金属の微粒子を添加した低温での焼成で光触媒活性を発現する酸化チタンゾル、およびそれを薄膜状に塗布し固定した多機能部材が開示されている。この場合、貴金属は光触媒の電荷分離サイト（光が照射されたとき電子と正孔が生成するサイト）に担持されてその効率（電荷分離の効率）を向上させ、さらに酸化チタンの均一塗布性を高めるために加えられる添加剤等によるそのサイトの被毒を防ぐ作用を有している。しかし、光触媒反応では電荷分離サイトと光触媒反応の活性サイトは必ずしも同じではなく、触媒活性の向上に常に有効とは限らない。また、汚染物質などを効果的に除去するには多量の光触媒が必要であり、酸化チタンゾルへの高価な貴金属類の添加はコスト面において不利であるという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、従来の酸化チタンを用いた光触媒より本質的に高い光触媒活性を有し、さらに、調製の際、低温から高温まで広い温度域での焼成条件下においてその活性を維持しうる光触媒とその製造方法、およびその光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、より高い光触媒活性を有する酸化チタン系光触媒を開発すべく検討を重ねた結果、酸化チタン粒子中にストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素およびマグネシウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物を分散させることによって、従来の酸化チタンを用いた光触媒より高活性な酸化チタン系光触媒が得られることを見いだした。

【0008】さらに、この光触媒は、酸化チタンと前記の金属の酸化物を、あるいはそれらのうちのいずれか一方の前駆体物質と他方を、またはそれら両方の前駆体物質を接触させて得られた生成物を 250°C から 800°C の幅広い温度領域で焼成することによって容易に製造できることを見いだした。前記生成物を各種の金属材料その他の材料を支持体としてその表面に固定化した光触媒とすることもできる。

【0009】本発明はこのような知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記 (1) および (2) の光触媒、(3) および (4) のその製造方法、ならびに (5) のその光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法にある。

【0010】(1) 酸化チタン粒子中にストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバ

リウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が分散していることを特徴とする光触媒。

【0011】(2) 上記(1)に記載の光触媒が支持体の表面に薄膜状に固定されていることを特徴とする光触媒。

【0012】(3) 酸化チタンまたはその前駆体物質と、ストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物またはその酸化物の前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を250～800℃で焼成することを特徴とする上記(1)に記載の光触媒の製造方法。

【0013】(4) 酸化チタンまたはその前駆体物質と、ストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物またはその酸化物の前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を支持体に付着させ、250～800℃で焼成して支持体に固定化することを特徴とする上記(2)に記載の光触媒の製造方法。

【0014】(5) 上記(1)または(2)のいずれかに記載の光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射することを特徴とする有害物質の分解・除去方法。

【0015】前記の「前駆体物質」とは、チタンあるいはその他の金属を含む有機化合物、塩化物など、加水分解や空気中での焼成等により容易に酸化物(酸化チタンあるいは金属の酸化物)になる物質である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明(上記(1)～(5)の発明)について具体的に説明する。

【0017】(1)の発明の光触媒は、酸化チタン粒子中にストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が分散されている高い光触媒活性を有する光触媒である。

【0018】上記の酸化チタン粒子とは、アナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定型酸化チタンの他、水酸化チタン、含水酸化チタン等の微細粒子をも含むものである。

【0019】酸化チタン粒子中に分散している金属の酸化物は、上記のようにストロンチウム、ハフニウム、亜鉛、ホウ素、マグネシウムおよびバリウムから選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物(以下、これを「金属酸化物」ともいう)であり、単独であってもよいし、2種類以上からなるものであってもよい。

【0020】その含有量は、酸化チタン中のチタンに対して、金属酸化物を構成する金属のモル%に換算して0.01～100% (以下、特に断らない限り「%」は「モル%」を意味する) であるのが好ましい。金属酸化物の量が0.01%より少なかつたり、あるいは100%より多かたりすると、光触媒機能が低下する。な

お、含有されている金属酸化物が2種類以上の金属の酸化物からなる場合は、それらの含有量の合計が金属モル%で上記の好ましい範囲内であればよい。より好ましくは、金属がストロンチウム、マグネシウム、またはバリウムの場合、0.01から50%、ハフニウムまたは亜鉛の場合は、0.01から30%、ホウ素の場合は2～100%である。

【0021】本発明の光触媒においては、上記の金属が酸化物として酸化チタン粒子中に分散しているのであるが、その形としては、例えばHfO₂、B₂O₃等のような安定な酸化物であってもよいし、水酸化物などでもよく、さらに酸化チタンの一部と反応して生じた例えばSrTiO₃等のような複合酸化物であってもよい。

【0022】いずれにせよこれらの酸化物(前記の水酸化物等も含め、ここでは酸化物という)が酸化チタン粒子と単に混合された状態にあるのではなく、酸化チタン粒子中に分散していることが光触媒活性を高める上で必要である。なお、「金属酸化物が酸化チタン粒子中に分散している」ということは、金属酸化物が、微細な粒子状をなす酸化チタンの内部および/または表面、換言すれば、酸化チタンの結晶格子内および/または結晶の表面に存在しているということである。これは、酸化チタンあるいはその前駆体物質と前記の金属酸化物あるいはその前駆体物質とを接触させ、さらに得られた生成物を焼成することにより、化学反応を起こさせ、生じた状態である。このとき、これらの物質の組み合わせによっては接触させた状態ですでに化学反応が起こっている場合もあるが、さらに焼成によってこれらの反応は促進される。

【0023】本発明の光触媒においては、上記の金属酸化物のほかに、必要に応じて白金、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、ロジウム、銅、銀、金などの金属またはその化合物が、酸化チタンおよび金属酸化物のいずれかまたは両方の内部および/または表面に、含有されあるいは担持されていてもよい。これによって、光触媒の電荷分離の効率が上がって光触媒活性が増大し、また、銀、銅などにあっては、それ自体に抗菌性があるため、触媒に抗菌性を付与することが可能となる。

【0024】上記(1)の発明の光触媒は前記(3)の発明の方法によって製造することができる。すなわち、通常用いられているゾルゲル法、含浸法等の方法で酸化チタンまたはその前駆体物質と金属酸化物またはその前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を所定の温度で焼成することにより(1)の発明の光触媒が得られる。「接触させる」とは、酸化チタンまたはその前駆体物質と前記の金属酸化物またはその前駆体物質とを液状で混合することである。接触させることにより、これらの物質の組み合わせによっては、物理吸着、化学吸着、あるいは加水分解、金属交換等の化学反応を起こさせることができる。これらの反応は、さらに焼成処理によって促

進される。あるいは、接触させ、さらに焼成することにより、これらの反応が生じる場合もある。

【0025】酸化チタンまたはその前駆体物質と金属酸化物またはその前駆体物質とを接触させるには、①酸化チタンと金属酸化物を直接接触させる方法、②酸化チタンと金属酸化物の前駆体物質を接触させる方法、③酸化チタンの前駆体物質と金属酸化物を接触させる方法、④酸化チタンの前駆体物質と金属酸化物の前駆体物質を接触させる方法、のいずれを用いてもよい。

【0026】焼成は250～800℃の温度域で行う。焼成に先立ち、必要に応じて、それまでの工程で用いた溶媒を留去、乾燥する。

【0027】焼成時間については特に限定はなく、焼成温度に応じて適宜定めればよいが、目安としては、5時間以内とするのが好ましい。

【0028】上記(3)の方法で用いる前駆体物質のうち、酸化チタンの前駆体物質としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブロトキシド、チタンテトライソプロボキシド等のチタンアルコキシド、あるいは硫酸チタン、四塩化チタン、チタンアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0029】また酸化チタンとしては、これらの前駆体物質を加水分解して調製した超微粒状(粒径10nm前後)のゾル液、これらのゾル液を加熱処理したもの、あるいは市販の粒径の大きい酸化チタン粉末等のいずれを使用してもよい。しかし、高い光触媒活性を得るには、チタンアルコキシドを加水分解して調製した超微粒の酸化チタンゾル液が好ましい。

【0030】金属酸化物の前駆体物質としては、それを構成する金属のアルコキシド類、硝酸塩、塩化物、アセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0031】また、金属酸化物としては市販の金属酸化物粉末を使用してもよいが、上記の前駆体物質を加水分解して調製した超微粒のゾル液あるいは粉末状のものが、高い光触媒活性が得られるので好ましい。

【0032】前記(2)の発明の光触媒は、上記(1)の発明の光触媒が支持体の表面に薄膜状に固定されている光触媒であり、前記(4)の発明の方法によって製造することができる。すなわち、(2)の発明の方法におけると同様に、ゾルゲル法、含浸法等の方法で酸化チタンまたはその前駆体物質と金属酸化物またはその前駆体物質とを接触させ、得られた生成物を支持体に付着させ、所定の温度で焼成し、支持体の表面に固定化する。

【0033】支持体としては、後述するように焼成温度が比較的低いので、ステンレス鋼、炭素鋼、メッキ鋼、アルミニウム、チタン等の各種金属材料、セラミックス、陶磁器、ガラス等の無機材料、樹脂、木材、活性炭等の有機材料から選択される任意の材料、あるいはその中の2種以上からなる複合材料など、広範囲にわたる材料が使用できる。また、その形状についても何等限はない。

なく、厚板、薄板などの板状、ビーズのような球状、あるいはそのまま製品として供される複雑な形状であってもよい。また、表面が多孔質でも緻密質でもよい。

【0034】支持体へ固定化する方法としては、前記の接触させて得られた生成物を含む懸濁液を塗布液として支持体へ塗布し、焼成する方法、あるいはその際に結着剤を利用する方法を用いればよい。結着剤を利用するときには、前記の懸濁液に結着剤を直接配合し、それを塗布液として支持体へ塗布し、焼成してもよいし、懸濁液を乾固あるいはろ別して得た粉末を、結着剤を利用して、あるいは結着剤に必要に応じて溶剤を加えたものを利用して支持体に付着させ、焼成してもよい。

【0035】支持体に生成物の懸濁液を付着させるには、スピニコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、ブレードコーティング等の方法を用い、塗布後、必要に応じて乾燥するのが好ましい。

【0036】結着剤としては、熱可塑性を有するものとして、アクリル系樹脂、無機ガラス質、半田など、また、熱硬化性を有するものとして、フッ素系樹脂、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂等が利用できる。これらの結着剤、あるいは結着剤に必要に応じて溶剤を加えたものと前記の懸濁液または粉末とを混合し、結着剤の性質(熱可塑性または熱硬化性)を利用して熱処理することにより支持体に光触媒を強固に結合させることができる。

【0037】支持体の表面に固定化する光触媒の厚さ(膜厚)については、特に限定はない。しかし、結着剤を用いない場合は、50nm～2μmとするのが好ましい。膜厚が2μmを超えると光触媒活性の増大はほとんどなく、膜の剥離等が起こりやすくなり、一方、50nmに満たない場合は十分な光触媒活性が得られないからである。また、結着剤を用いる場合は、膜厚を50μm以下とするのが好ましい。これより厚くなると、製膜性が悪く、均一な膜が得られにくくなり、コスト的にも不利である。

【0038】焼成温度は、前記の(3)の方法におけると同様、250～800℃とする。焼成温度が250℃より低いと溶媒あるいは添加剤等の蒸発分解が十分でなく、一方、800℃より高いと光触媒粒子の焼結が進みすぎ高い比表面積が得られなくなり、いずれの場合も光触媒活性の高い光触媒は得られない。

【0039】焼成時間については特に限定はなく、焼成温度に応じて適宜定めればよいが、光触媒を支持体に固定化する場合は、焼成によって焼結が進みやすい傾向があるので、上述した(3)の発明の方法における焼成時間に比べて短い方がよく、2時間以内とするのが好ましい。

【0040】上記のようにして得られる本発明の光触媒(上記(1)および(2)に記載の光触媒)は高い光触

媒活性を有し、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯等からの光によって光触媒作用を発現し、汚れ付着物質、有害物質等の分解、除去あるいは水の分解などに対して優れた効果を示す。

【0041】この光触媒は、本発明の方法（上記（3）および（4）に記載の方法）により容易に製造することができ、さらに、製造の際の焼成温度範囲を低温度域から高温度域まで広くとっても高い光触媒活性が維持されるため、支持体の材質などを問わず、様々な支持体に固定化することが可能である。従って、内装材、建材などにも好適に利用でき、抗菌、防臭、防かびなど様々な用途に応用可能となる。しかも、従来の光触媒で必要とされた酸化チタンゾルへの貴金属の添加や、高温かつ長時間の焼成が不要であるため、製造コストが安価であるという利点を有する。

【0042】前記（5）の発明は、（1）または（2）の発明の光触媒を用いて、特に有害物質を分解・除去する方法で、これらの光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射する方法である。つまり、有害物質が光触媒の触媒作用を受け得る状態の下で前記光触媒を構成する結晶内の充満帯にある相当数の電子が禁止帯を越えて空帯（伝導帯）へ移るに足るエネルギーの光を照射するのである。

【0043】ここでいう「有害物質」とは、人体に悪影響を及ぼす物質、あるいはその可能性がある物質のことであり、具体的には、NO_x、SO_x、フロン、アンモニア、硫化水素等の排ガスあるいは大気中に含まれる物質、アルデヒド類、アミン類、メルカプタン類、アルコール類、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）、フェノール類等の有機化合物、さらには、トリハロメタン、トリクロロエチレン等の有機ハロゲン化合物、除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の種々の農薬、蛋白質やアミノ酸をはじめ種々の生化学的酸素要求量（BOD）の高い物質、界面活性剤、シアン化合物や硫黄化合物等の無機化合物、種々の重金属イオン等、さらには、細菌、放線菌、菌類、藻類などの微生物等、主として排水中に含まれるもの等が挙げられる。

【0044】さらに、上記「有害物質」には、光触媒あるいはそれを用いた多機能部材の表面に直接付着する「付着物質」も含まれる。例えば、大腸菌、ブドウ球菌、緑濃菌、カビ等の菌類の他、油、タバコのヤニ、指紋、雨垂れ、泥などである。

【0045】また、前記の「光触媒と有害物質とが接触した条件下」とは、光触媒に上記の有害物質が直接付着している場合の他に、例えば上記の有害物質が含まれる空気その他のガスや、水その他の液体中に光触媒が置かれ、有害物質が光触媒の触媒作用を受け得る状態の下にある場合をいう。

【0046】このような条件下で（1）または（2）の

発明の光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、光触媒作用が発現して、有害物質が効果的に分解・除去される。

【0047】バンドギャップ以上のエネルギーの光としては、紫外線を含む光が好ましく、具体的には、太陽光や、蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯等からの光があり、これらを光源として用いることができる。特に、波長が300～400nmの近紫外線を含む光が好ましい。

10 【0048】光の照射量や照射時間などは、分解・除去しようとする有害物質の量などによって適宜定めればよい。

【0049】

【実施例】

（実施例1）チタンイソプロポキシド3.4gとストロンチウムイソプロポキシド3.0gを脱水エタノール（25ml（ミリリットル））に加えた混合液（金属モル比Sr/Ti=1.2%）を30分間室温で攪拌した後、平底シャーレに入れ、3日間放置し、空気中の水分で加水分解させることによって、僅かに白濁したゲルを得た。

20 このゲルを瑪瑙乳鉢で粉砕し、100℃で5時間乾燥した後、550℃で5時間焼成する事により本発明の光触媒を得た。この光触媒の結晶構造をX線回折によって調べた結果、酸化チタンはアナタース型であり、またSrTiO₃に由来するパターンも観測された。また、Schererの式から求めた酸化チタンの結晶粒径は13nmであった。

【0050】上記のようにして得られた光触媒を試料として用い、酢酸の分解試験を行った。まず、バイレック30ス製反応管（内容量10cc）に、この光触媒1.0mgと6.6mM酢酸水溶液2ml（酢酸含有量13.2μmol）を入れ、酸素を20分間送通した後、セプタム栓をした。次いで、この反応管を25℃で磁気攪拌しながら、500W超高压水銀灯から、UVフィルターを通して1時間光照射した。その後、水溶液に含まれる酢酸の量をイオンクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸の分解による減少量は11.8μmolであった。

【0051】（実施例2）実施例1で用いたストロンチウムイソプロポキシド3.0gの代わりにハフニウムエトキシド8.6gを用い、焼成温度を800℃とした以外は全て実施例1と同様の方法で本発明の光触媒を調製した（金属モル比Hf/Ti=0.2）。この光触媒のX線回折では、アナタース型酸化チタンのみのパターンが観測された。また、Schererの式から求められた酸化チタンの結晶粒径は12.5nmであった。

【0052】この光触媒を試料として、実施例1における同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸の分解による減少量は3.8μmolであった。

【0053】（実施例3）実施例1で用いたストロンチ

ウムイソプロボキシド 3. 0 g の代わりにトリエチルボレート 1.4 g を用いる以外は全て実施例 1 と同様の方法で本発明の光触媒を調製した（金属モル比 $B/T_i = 0.8$ ）。この試料の X 線回折では、アナタース型酸化チタンのパターンのみが観測された。ここではホウ素酸化物は微粒子として酸化チタンの表面に、および酸化チタンの内部に存在していると推察された。また、 Scherrer の式から求められた酸化チタンの結晶粒径は 8.4 nm であった。

【0054】この光触媒を試料として、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸の分解による減少量は 12.9 μmol であった。（比較例 1）ストロンチウムイソプロボキシドを加えず、それ以外は全て実施例 1 と同様の方法で酸化チタンを調製した。この酸化チタンは、X 線回折によって調べた結果、アナタース結晶とルチル結晶の混じった状態にあり、また、 Scherrer の式から求められたアナタース型酸化チタンの結晶粒径は 21 nm であった。

【0055】この酸化チタンを試料として用い、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は 0.7 μmol 減少していたが、その減少量は実施例 1 ~ 3 に比べてはるかに低いものであった。

【0056】（実施例 4）チタンテトライソプロボキシド 8.0 g を 50 ml のイソプロパノールに加えた液を、激しく攪拌している蒸留水 500 ml に滴下し、その後硝酸（60%、以下、硝酸とは、60%硝酸をいう）5 g を加えた。次いで 80°C で 24 時間攪拌し、真空下で濃縮し、酸化チタンを 15 重量% 含む酸化チタンゾル液を得た。このゾル液 30 ml に酸化亜鉛ゾル液 3.06 g（酸化亜鉛含量 0.92 g）を加え、攪拌した後、110°C で蒸発乾固した。このようにして得た生成物を 600°C で 1 時間焼成して本発明の光触媒を得た（ $Zn/T_i = 0.2$ ）。この光触媒は、X 線回折によって調べた結果、酸化チタンはアナタースから成り、また、 Scherrer の式から求められたその結晶粒径は 11.4 nm であった。

【0057】この光触媒を試料として、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸の分解による減少量は 8.8 μmol であった。

【0058】（実施例 5）酸化亜鉛の代わりに硝酸マグネシウム 6 水和物 0.5 g を加え、それ以外は全て実施例 4 と同様の方法で本発明の光触媒を調製した（ $Mg/T_i = 0.06$ ）。

【0059】この光触媒を試料として、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸の分解による減少量は 1.8 μmol であった。

【0060】（比較例 2）酸化亜鉛ゾルを加えず、それ以外は全て実施例 4 と同様の方法で金属酸化物を含まない酸化チタンを調製した。この酸化チタンは、X 線回折

によって調べた結果、ルチル型であった。

【0061】この酸化チタンを試料として、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸の減少量は 0.23 μmol で、金属酸化物を加えた実施例 4 お 5 に比べて低かった。

【0062】（比較例 3）比較例 2 で得た酸化チタン粉末と酸化亜鉛ゾルから調製した酸化亜鉛粉末を別々に 600°C で焼成し、それらを混ぜ合わせたものを試料として用い、実施例 1 におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は 2.3 μmol 減少していたが、その量は実施例 4 に比べ著しく少なかった。これは、金属酸化物と酸化チタンが単に混合された状態にあるためで、金属酸化物が酸化チタンの内部および/または表面に含有ないしは担持されていない限り、高い光触媒活性は得られないことを示している。

【0063】（実施例 6）チタンイソプロボキシド 3.4 g とストロンチウムイソプロボキシド 1.25 g を脱水エタノール（75 ml）に加えた混合液（金属モル比 $Sr/T_i = 5\%$ ）を 30 分間室温で攪拌した後、氷浴を用いて冷却した。その後、エタノール（75 ml）、水（2.6 ml）、硝酸（1 ml）の混合液をゆっくりと滴下し、1 時間攪拌した後、氷浴を除いて室温まで戻し、12 時間攪拌を続けてゾル液を得た。

【0064】このゾル液を、スピンドルを用いて（回転数： 3000 rpm、保持時間： 1 分間）、鏡面研磨した SUS 304 ステンレス鋼基板（4 cm × 4 cm）上に塗布した。その後、110°C で 30 分間乾燥させた後、空気中 550°C で 30 分間焼成した。この塗布、焼成操作を 4 回繰り返すことによって、ステンレス鋼基板表面にストロンチウム酸化物を金属モル比（ Sr/T_i ）で 5% 含む本発明の光触媒を調製した。この光触媒の結晶構造を X 線回折によって調べた結果、酸化チタンはアナタース晶から成るものであった。

【0065】この光触媒を試料として用い、酢酸の分解試験を行った。

【0066】まず、石英製反応セル（内容量 100 cc）に、試料（4 cm × 4 cm）と 6.6 mM 酢酸水溶液 70 ml（酢酸含有量 4.62 μmol ）を入れ、酸素を 30 分間送通した。その後、25°C で磁気攪拌しながら、250 W 超高圧水銀灯から、UV フィルター（東芝製 UV-31）を通して 2 時間光照射を行った。得られた反応液に含まれる酢酸の量をイオンクロマトグラフィーを用いて分析した結果、酢酸の減少量は 50 μmol であった。

【0067】（実施例 7）実施例 4 で調製した酸化チタンゾル液 100 ml に硝酸バリウム 2.45 g を加えたゾル液を用いて、実施例 6 におけると同様の方法でステンレス鋼基板表面にバリウム酸化物を金属モル比（ Ba/T_i ）で 5% 含む光触媒を調製した。

【0068】この光触媒を試料として、実施例 6 における

11

ると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は $36 \mu\text{mol}$ 減少していた。

【0069】(実施例8) 実施例6で用いたストロンチウムイソプロポキシド 1.25 g の代わりにハフニウムエトキシド 5.16 g とし、焼成温度を 250°C にする以外は全て実施例6と同様の方法でステンレス鋼基板表面にハフニウム酸化物を金属モル比 (Hf/Ti) で 1.2% 含む本発明の光触媒を調製した。この光触媒のX線回折では、回折パターンは見られなかった。

【0070】この光触媒を試料として、実施例6におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は $23.4 \mu\text{mol}$ 減少していた。

【0071】(比較例4) 実施例4で調製した酸化チタンソル液を用い、実施例6で用いた塗布方法によって酸化チタンのみを形成させたステンレス鋼基板を作製した。この酸化チタンは、X線回折の結果、アナタース結晶からなっていた。

【0072】これを試料として用い、実施例6におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は $5.3 \mu\text{mol}$ 減少していたが、この量は実施例6、7に比べるに少ない量であった。

【0073】(比較例5) 焼成温度を 250°C とした以外は全て比較例4におけると同様の方法で酸化チタンのみを形成させたステンレス鋼基板を作製した。この酸化チタンのX線回折では、回折パターンは認められなかった。

【0074】これを試料として用い、実施例6におけると同様の方法で酢酸の分解試験を行った。その結果、酢酸は $15.7 \mu\text{mol}$ 減少したが、同じく 250°C で焼成したハフニウム酸化物を含む実施例8に比べるとやはり少なかった。

【0075】(実施例9) SUS304ステンレス鋼基板の代わりに石英基板 ($4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times \text{厚さ } 1\text{ mm}$) を用いた以外は全て実施例6と同様の方法で、石英基板表面にストロンチウム酸化物を金属モル比 (Sr/Ti) で 5% 含む本発明の光触媒を調製した。この光触媒の結晶構造をX線回折によって調べた結果、酸化チタンはアナタース晶から成るものであった。

【0076】この光触媒を試料として用い、以下の要領で抗菌試験を行った。

【0077】まず、試料表面をあらかじめ 70% エタノールで拭き、殺菌した後、大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株) を 2.5×10^4 個/ ml 含む生理食塩水 0.2 ml (大腸菌数: 5×10^4 個) を 0.025 ml づつ8滴に分けて試料表面に滴下した。次いで、相対湿度 95% の条件下で、 250 W 超高圧水銀灯から、減光フィルター、UVフィルター(東芝製UV-35)を通して30分間光照射を行った。このとき、試料表面の紫外線強度は 366 nm において 1.5 mW/cm^2 であった。

12

【0078】その後、試料の上の菌液を生理食塩水 9.8 ml で洗い流し、それを標準寒天培地に希釈塗沫し、 35°C で48時間培養した後、生育したコロニーを計数することによって生菌数を測定した。

【0079】その結果、生存大腸菌数は 5.0×10^4 個であり、水銀灯からの30分の光照射により、 90% の大腸菌が死滅していた。

【0080】(実施例10) 実施例4で調製した、酸化チタンソル液に酸化亜鉛ソル液を加えた混合ソル液を、樹脂系の塗装鋼板 ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times \text{厚さ } 1\text{ mm}$) にデイップ法により塗布した。その後、 110°C で30分間乾燥させた後、空気中 200°C で10分間焼成して、塗装鋼板表面に酸化亜鉛を金属モル比 (Zn/Ti) で 1.2% 含む本発明の光触媒を調製した。この光触媒の結晶構造をX線回折によって調べた結果、酸化チタンはアナタース晶から成るものであった。

【0081】この光触媒を試料として用い、タバコのヤニの除去試験を行った。

【0082】試料表面にタバコ1本分のヤニを強制的に付着させた後、 250 W 超高圧水銀灯から、減光フィルター、UVフィルター(東芝製UV-35)を通して光照射を行いながら、色差計を用いて黄色の目安となるb値の変化を測定することによりヤニの減少を評価した。なお、試料表面の紫外線強度は 5 mW/cm^2 であった。

【0083】その結果、b値は、光照射前の $1.4.5$ から、2時間の光照射でほぼ0となり、見た目にも基材として用いた塗装の色(白色)が蘇ったことから、ヤニが効果的に除去されていることが確認された。一方、上記のような光触媒の固定化処理を行っていない塗装鋼板を用い、同様の試験を行ったところ、b値は、光照射前の $1.3.4$ から、2時間の光照射では 8.2 にしかならず、ヤニは試料表面上にかなり残っていた。

【0084】

【発明の効果】本発明の光触媒は、従来の酸化チタンを用いた光触媒に比べて本質的に高い光触媒活性を有し、有害物質の分解や浄化、防臭、防汚(固体表面の汚れ防止)、殺菌等に、あるいは、水の分解や有機合成などの様々な反応に対して優れた効果を示す。特に、本発明の有害物質の分解・除去方法によれば、種々の付着物質も含め、人体に悪影響を及ぼすかもしくはその可能性がある有害物質を効果的に分解・除去することができる。

【0085】この光触媒は、本発明の製造方法により、低温から高温まで広い温度域にわたる焼成条件下で容易に製造することができる。また、焼成温度域が広いので、材質を問わず、耐熱性の低いものも含めた種々の材料(支持体)にこの光触媒を固定化し、環境汚染物質の分解、防臭、防汚、抗菌などの効果が付与された部材を容易に提供することも可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
23/06			37/08	
37/08			C02F 1/32	
C02F 1/32			A61L 2/08	
// A61L 2/08			B01D 53/36	J